

④

<特公昭34-2689>

JP34-2689

Patent Assignee; Rohm and Haas company

Title of the Invention: Stabilized liquid composition

CLAIM:

A stabilized liquid composition comprising adding  
N,N'-di-2-(1,4-naphthoquinonyl)-p-phenylenediamine to at  
least one polymerizable material selected from the group  
consisting of (a) an unsaturated linear polyester and (b) a  
compound comprising at least one  $\text{CH}_2=\text{C}<$  ,  
wherein the amount of addition of  
N,N'-di-2-(1,4-naphthoquinonyl)-p-phenylenediamine is not  
more than 2% by mass of the polymerizable material.

25 H 0  
(16 D 41)  
(16 B 6)

特 許 庁

特 許 出 願 公 告

# 特 許 公 報

昭34-2689

公告 昭 34.4.20 出願 昭 31.6.27 特願 昭 31-16669

優先権主張 1955.6.27 (アメリカ国)

発 明 者	ジョセフ、ロイド、オ ブライエン	アメリカ合衆国ペンシルベニア州フィラデルフィ ア、エルキンズパーク、ジョンラッセルサークル 2013-A
出 願 人	ローム、アンド、ハー ス、コムパニー	アメリカ合衆国ペンシルベニア州フィラデルフィ ア、ウエストワシントンスクエア 222
代理人 弁理士	浅 村 成 久 外 2 名	(全 3 頁)

## 安 定 な 液 体 組 成 物

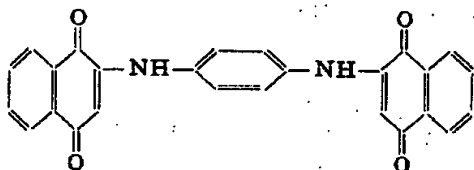
### 発明の詳細なる説明

本発明は附加重合により重合される安定な組成物に関するものである。

オレフィン状不飽和を有する多くの材料は加熱を受けるか又は単に貯蔵することにより重合する傾向にあることはよく知られている。重合する傾向は多くの場合極めて大であるので単量体材料は例えば蒸溜によつて精製されない。他の場合には、該材料は貯蔵中又は輸送中自然重合して材料の損失をもたらすのみならず極めて不便である。

本発明の主たる目的とするところは重合に安定化された組成物（例えば線型不飽和ポリエステル及び式  $\text{CH}_2=\text{C}<$  なるビニリデン基を少くとも一個含有する液体単量体化合物を含む）を提供するものである。

かかる重合し得る従つて不安定な液体材料中に比較的少量の式



なる  $\text{N}, \text{N}'$ -ビ-2-(1,4-ナフトキノニル)- $p$ -フェニレンジアミンを混合することによつて本発明組成物が得られる。

このジアミンは不飽和アルキッド樹脂及び附加重合するエチレン状不飽和有機化合物の重合阻止剤として作用する。該ジアミンはかかる固有的に不安定な材料を安定化するので安定剤及び重合阻止剤なる言葉は類似に使用される。前記化合物は、低い揮発性と高い安定化能力とを有し高温に曝された時重合する化合物に特に有効である。又該化合物は不飽和材料に対し不活性である。安定剤の最適量は被安定化重合材料の種類及び該重合材料が曝される温度によつて変化する。不安定な材料が例えば蒸溜で単量体の精製又は単離に於けるが如く加熱される時、被安定化材料重量の 0.1% 程度の少量の安定剤が屢々使用される。明かなようにより多量の安定剤を使用出来るが、2% より多量に使用しても何の利益もない。そのことだけについて述べると可重合性化合物の単一バッチの蒸溜に於て安定剤対可重合性化合物の比は蒸溜が進むにつれて釜中で必然的に増加する。可重合性単量体の蒸溜による連続精製に満足に使用される。その工程に於て液体単量体（代表的なもの

としてはメタアクリル酸メチルエステル）は、単量体が溜去されるのとはほぼ同速度で安定剤を入れた釜中に連続的に供給される。安定剤は釜中に残留し、単量体の重合を阻止する。貯蔵及び輸送の普通の条件では単量体重量の 0.005% というような少量の安定剤でも有効であるが、約 1% 以上を使用する必要はない。事実安定剤の使用量は、被重合材料中への安定剤の溶解度によつて支配される。本発明に使用される安定剤は多くの不安定、可重合性材料中で溶解度が小であるが、かかる濃度でも阻止剤として有効である。

少くとも 1 個の非共軛基  $\text{CH}_2=\text{C}<$  を含有し本発明により安定化されるエチレン状不飽和有機化合物は公知である。その例としてはアクリル酸、メタアクリル酸及び例えばアグリルアミド、メタアクリルアミド、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、メタアクリルクロライド、メタアクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸ブチルエステル、メタアクリル酸オクチルエステル、メタアクリル酸グリシジルエステル、メタアクリル酸イソプロピルグリシジルエステル、アクリル酸 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルエステル及びそれらの酸の他のエステルの如きアクリル酸及びメタアクリル酸の誘導体；例えばスチレン、ビニルトルエン、エチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ジビニルベンゼン及びトリビニルベンゼンの如きビニル炭化水素類；例えば臭素酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルの如きビニルアルコールの誘導体；例えばビニルブチラールの如きビニルアセタール；塩化ビニリデン； $\text{N}$ -ビニルエチレン尿素；例えばフタル酸ジアルリルエステル、琥珀酸ジアルリルエステル及びトリメシン酸トリアルリルの如きアルリルエステル等がある。

不飽和線型ポリエステル（不飽和アルキッド樹脂）は附加重合により特に前述の如き単量体との混合により重合を阻止される。此等不飽和ポリエステルは又よく知られて居り、その製法用途も知られている。此等エステルは例えばマレイン酸又はフマル酸の如き  $\alpha, \beta$ -不飽和ジカルボン酸を例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、又は 1, 6-ヘキサンジオールの如き 2 価アルコールでエステル化して得られる。此等エステルは又 1 個又は 1 個以上のエステル化されたジカルボン酸例えばアデピン酸、セバチン酸又はフタル酸の如き非ベンゼノイド不飽和を有しないものを含有する。本発明に使用される安定剤は例えばア

クリル酸エステル及びメタアクリル酸エステル単量体の混合物の如き可重合性材料の混合物を安定化するのに使用することも出来る。事実前記阻止剤はガラスファイバーと共に積層及び成型に使用され而も単量体スチレンを溶媒とする線型不飽和ポリエステル溶液である樹脂状組成物の貯蔵中及び輸送中の安定化に極めて有効である。

前記阻止剤は溶液成可くエタノール溶液として流体状の重合性材料に加えられる。

前述したところから明かなように阻止剤は重合し得る材料から該材料を蒸溜することによつて容易に分離出来る。他の例では必要に応じ公知の吸着剤（例えば硅藻土又は粘土）に前記阻止剤を吸着せしめて除くか又は適当な溶剤で抽出することも出来る。或は例えば第3級ブチルヒドロパーオキシドの如き遊離基型重合触媒を添加することによつて前記阻止作用は消失される。

次に本発明組成物の一態様を述べる。部は凡て重量とする。尚本例はN, N'-デ-2-(1,4-ナフトキノニル)-p-フェニレンジアミンの安定剤又は阻止剤としての効果をも示すものである。

#### 例 1

10, 11-エポキシウンデシルメタアクリレートと10-ウンデシルメタアクリレート（之から前者化合物が作られる）とを含有する粗混合物に1%のN, N'-デ-2-(1,4-ナフトキノニル)-p-フェニレンジアミンを加える。これを減圧下にて短いワイグロ- (Vigreux) 塔を通して蒸溜する。0.1 mm, 115~122°Cでの溜出物は原液の約60%で10, 11-エポキシウンデシルメタアクリレートである。之は無色で阻止剤を全く含有していないから之を0.5%過酸化ベンゾイルと60°Cに加熱するとすぐ重合する。

それと反対に反応混合物の成分を阻止剤の不存在下に分離せんとすると、ポット中の全内容物が沸点に達する以前にゲル化し、成分の分離が出来ない。

#### 例 2

一部のN, N'-デ-2-(1,4-ナフトキノニル)-p-フェニレンジアミンを含むメタアクリル酸グリシジルエステル100部を90°C, 20 mmで3時間還流し、前記エステルを溜出せしめる。その収率は98.8%で阻止剤を全く含まない。阻止剤の不存在では前記エステルは、3時間以内に全還流温度でゲル化する。

#### 例 3

N, N'-デ-2-(1,4-ナフトキノニル)-p-フェニレンジアミンは重合性化合物の製造中及び精製中秀れた安定剤である。例えば純メタアクリルクロライドは次のように作られる。チオニルクロライド714部とN, N'-デ-2-(1,4-ナフトキノニル)-p-フェニレンジアミン0.25部とを還流冷却器、攪拌器、温度計及び滴下漏斗を設けた反応器に入れ、次にメタアクリル酸431部を、1時間に亘つて緩かに加える。混合物を、還流温度に加熱してHClの発生が止む迄つづける。反応混合物を、分別蒸溜塔で蒸溜すれば、阻止剤を含まないメタアクリルクロライド415部を得る。

阻止剤がないとメタアクリルクロライドは満足に蒸溜出

来ない。

#### 例 4

冷却器、攪拌器、温度計及び滴下漏斗を設けた反応器中にN-(β-クロロエチル) エチレン尿素44.6部、無水トルエン174部、粉末状ナトリウムメトキシド16.2部、N, N'-デ-2-(1,4-ナフトキノニル)-p-フェニレンジアミン0.33部を入れる。これを加熱し、新しいトルエンを反応器に加えるにつれて溜出物を取り出す。蒸気温度が110°Cに達した時、混合物を濾過して塩化ナトリウムを除く、濾液より減圧下にトルエンを追出し、残液を蒸溜してN-ビニル-N, N'-エチレン尿素(水銀柱0.25 m/mで102~112°Cで沸騰) 20.5部を得る。之を冷却して固化する(融点78~79°C)。

前記反応は阻止剤なくしては、行ふことが出来ない。更に重合性生成物は、阻止剤で汚染されない。

#### 例 5

メタアクリル酸メチルエステル600部、4-ペンテン1-オール86部、N, N'-デ-2-(1,4-ナフトキノニル)-p-フェニレンジアミン6部、及びp-トルエンスルホン酸6部を、攪拌器、温度計、20"充填塔及び冷却器を備えた反応器に入れ、加熱して蒸溜し、溜出物31部(理論値の83%)を集める。反応混合物を室温に冷却し、酸触媒を酢酸ナトリウム3部の添加によつて中和する。濾過後、反応混合物を再加熱し、80~100 mm Hgでワイグロ-塔を使用して蒸溜して過剰のメタアクリル酸メチルエステルを除く。然る後生成物たる4-ペンテニルメタアクリレート80~85°C/15 mm Hgで蒸溜して精製する。収率81.5%、之を1%過酸化ベンゾイルと処理すると普通速度で重合することから阻止剤は含まれていない。

前記の転エステル化反応は、阻止剤の存在なくしては、行い得ないのであつて、反応混合物が重合してゲル化する。

#### 例 6

例5にはほぼ同じ、但し塩基性(酸性よりは寧ろ)触媒を使用。メタアクリル酸メチルエステル750部、4-ペンテン1-オール129部、N, N'-デ-2-(1,4-ナフトキノニル)-p-フェニレンジアミン8.8部を反応器に入れ、最高蒸気温度70°Cに6時間加熱する。その間メタノール8部にナトリウム0.5部を溶解した溶液を、緩かに加える。その間に溜出物63.5部を集める。ワイグロ-塔で80~100 mm Hgで蒸溜して過剰のメタアクリル酸メチルエステルを除く。最後に生成物4-ペンテニルメタアクリレートを、80~85°C/15 mm Hgで純粋な阻止剤を含まない状態で分離する。この過程では重合が起つた証拠はない。

#### 例 7

攪拌器、温度計、添加漏斗及び冷却器を有する反応器に4-ペンテニルメタアクリレート179部及びN, N'-デ-2-(1,4-ナフトキノニル)-p-フェニレンジアミン8部の混合物を入れ、次に酢酸を溶媒とする過酢酸40%溶液220.4部と酢酸ナトリウム6.6部を40~45°Cに於て30分間に亘り、添加する。その温度を5時間保つ。水200部を加えて混合物をベンゼンで2回抽出する。抽出物を充分洗

濾し、硫酸マグネシウム上で乾燥する。濾過後ベンゼン溶液を N, N'-ジ-2-(1,4-ナフトキノニル)-p-フェニレンジアミン 2 部で処理してベンゼンを ヴィグロー塔で 120 mm Hg に於て溜出せしめる。生成物たる 4,5-エポキシベンチルメタクリレート を 55~75℃/35 mm で蒸溜して最後に 69~74℃/0.35 mm Hg で同一阻止剤 1% の存在下に再分溜する。この段階に於ては重合が行われなかつた。

#### 例 8

重合可能の不飽和ポリエステル樹脂の安定化。

プロピレングリコールと無水マレイン酸とのポリエステル 195 部とスチレン 43 部と N, N'-ジ-2-(1,4-ナフトキノニル)-p-フェニレンジアミン 0.238 部とを混合して不飽和ポリエステル樹脂組成物を作る。この樹脂の接触反応されてない安定特性は試料を恒温浴中で加熱して決定される。即ち樹脂中に浸漬したサーモカップルを自動温度記録計に接続し、重合の固定 (onset) に要する時を測定する。かような方法での測定結果は 90℃ で 1100~1300 分、100℃ で 500 分である。極めて浅い発熱極大点が数箇所見られ、90℃ で僅かに 0.1℃, 100℃ で 0.3℃ 上る程度である。それに反して前記のポリエステル 195 部及びスチレン 43 部とより作られ N, N'-ジ-2-(1,4-ナフトキノニル)-p-フェニレンジアミンを含有せざる樹脂は 90℃ 及び 100℃ に於ける固定時間が夫々僅かに 222 及び 78 分である。発熱点も 90℃ で 1.0℃, 100℃ で 2.5℃ も上る。これらの数値から N, N'-ジ-2-(1,4-ナフトキノニル)-

p-フェニレンジアミンが不飽和ポリエステル樹脂のスチレン単量体中に於ける溶液の重合に対する阻止作用を有することが判る。

前述の記載から、本発明は N, N'-ジ-2-(1,4-ナフトキノニル)-p-フェニレンジアミンによつてエチレン状不飽和化合物の安定化を計るものである。貯蔵中及び輸送中の前記化合物の安定化を計るのみならず酸性又はアルカリ性で而も高温度で重合の損失なくして重合可能の化合物を作ることが出来るようにする。又本発明は蒸溜によつて純粋な、単量体の而も重合可能の化合物を得る方法をも提供する。

#### 特 許 請 求 の 範 囲

(a) 不飽和線型ポリエステル及び (b) 少くとも 1 個の  $\text{CH}_2=\text{C}<$  を有する化合物より成る群より選ばれた少くとも一つの重合し得る材料にその重量の 2% 以内の N, N'-ジ-2-(1,4-ナフトキノニル)-p-フェニレンジアミンを添加したことを特徴とする、安定化された液状組成物。

#### 附 記

- 1 安定剤の量が 0.005 乃至約 1% である特許請求の範囲記載の組成物。
- 2 重合する材料がアクリル酸エステル又はメタアクリル酸エステルである特許請求の範囲又は附記第 1 項記載の組成物。
- 3 重合する材料が芳香族ビニル炭化水素である特許請求の範囲又は附記第 1 項記載の組成物。